

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-277123
(43)Date of publication of application : 06.10.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/88
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 2000-073664
(22)Date of filing : 16.03.2000

(71)Applicant : GENERAL MOTORS CORP <GM>
(72)Inventor : VYAS GAYATRI
SWATHIRAJAN SWATHY
CHENG YANG T
MIKHAIL YOUSSEF M

(30)Priority

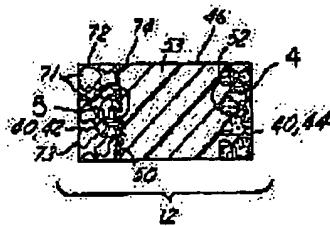
Priority number : 99 268827 Priority date : 16.03.1999 Priority country : US

(54) ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL BATTERY AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the catalyst utilization rate of a fuel cell by forming an electrode structure by depositing dispersed metal polycrystal on a film formed by applying a mixture of a proton conducting material and carbon particles to the surface of a current collecting device sheet.

SOLUTION: A perfluoridized sulfonic acid copolymer containing tetrafluoroethylene and a sulfonic acid group is suitable for a proton conducting material and an electrolyte film, and a noble metal such as Pt and Pd is suitable for metal polycrystal. For instance, carbon graphite paper coated with teflon is used for a current collecting device sheet. A negative electrode 42 having metal polycrystal is formed by applying slurry prepared by mixing conductive particles 71 with a proton conducting material solution to the current collecting device sheet and by depositing Pt on it by means of an electron beam or the like after drying the slurry. A positive electrode 44 is formed by mixing Pt- plated carbon and a proton conducting material, by applying it to the current collecting device sheet and by drying it. Then, an electrode assembly 12 is formed by heat-pressing the negative electrode 42 and the positive electrode 44 to a proton conducting film 46.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3430113

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of reiection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-277123

(P2000-277123A)

(43)公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(51)Int.Cl'

H 01 M 4/88
8/02
8/10

識別記号

F I

H 01 M 4/88
8/02
8/10

マーク*(参考)

K
E

マーク*(参考)

K
E

審査請求 有 請求項の数16 OL (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2000-73664(P2000-73664)

(71)出願人 590001407

ゼネラル・モーターズ・コーポレーション

GENERAL MOTORS CORP

ORATION

アメリカ合衆国ミシガン州48202, デトロ
イト, ウエスト・グランド・ブルバード
3044

(72)発明者 ガヤトリ・ヴヤス

アメリカ合衆国ミシガン州48307, ロヂエ
スター・ヒルズ, デイリリー・ドライブ
398

(74)代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(22)出願日 平成12年3月16日 (2000.3.16)

(31)優先権主張番号 09/268827

(32)優先日 平成11年3月16日 (1999.3.16)

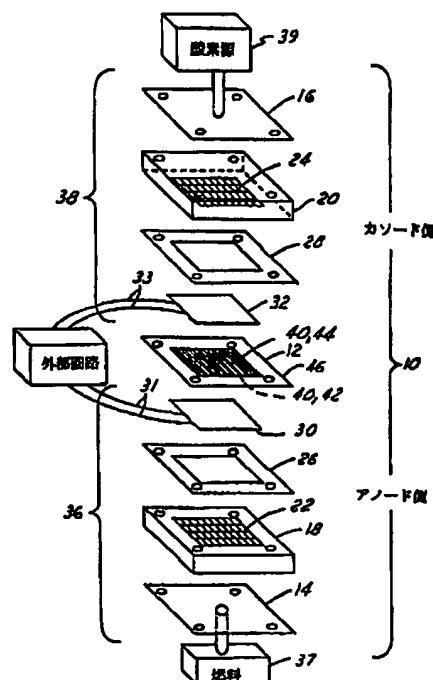
(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

(54)【発明の名称】 電気化学電池用の電極及び膜-電極アセンブリ

(57)【要約】

【課題】 本発明の方法により、触媒利用率が高く、触媒充填量が非常に低く、従来法により製造した電極よりも製造コストが非常に安い電極を提供する。

【解決手段】 プロトン導電性材料と炭素粒子とを含む混合物を形成し、該混合物を集電装置シートに適用してフィルムを形成し、次いでフィルムの暴露表面上の薄層中に金属多結晶の形態で触媒を分散することにより電気化学電池用の電極構造体を形成する。電気化学電池用の電解質と電極の結合構造体は、プロトン導電性ポリマー電解質膜と接触した上記組成の電極を熱プレスすることにより製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 集電装置シートを提供し；
(b) プロトン導電性材料と炭素粒子とを含む混合物を形成し；
(c) 該混合物を集電装置シートに適用してシートに第1の面で接着した第1の面と第2の面とを有するフィルムを混合物から形成し；次いで
(d) フィルムの第2の面に分散金属多結晶を形成するためにフィルムの第2の面に金属原子の流れ(flu)を生成して原子を集め、各段階を含む電極構造体の製造法。
【請求項2】 金属原子の流れを蒸着により生成し、前記金属原子をフィルムの第2の面上で濃縮し、濃縮した原子を冷却して前記金属多結晶を形成させるのに十分な範囲の温度に前記フィルムを維持する、請求項1に記載の方法。
【請求項3】 電子ビーム蒸着、スパッタリング及びプラズマアシスト蒸着からなる群から選択される物理的蒸着によって金属原子の前記流れを生成する、請求項1に記載の方法。
【請求項4】 段階(b)がさらに溶媒を含み、段階(c)がさらに適用した混合物から溶媒を除去してフィルムをシートに接着することを含む、請求項1に記載の方法。
【請求項5】 間隔をあけて対向して配置された第1及び第2の面と、それぞれの第1及び第2の面の第1及び第2の電極と共に固体ポリマー/プロトン導電性材料の電解質膜を有する電気化学電池用の電解質と電極の結合構造体の製造法であって、
(a) 第1の集電装置シートを提供し；
(b) プロトン導電性材料と炭素粒子とを含む混合物を形成し；
(c) 該混合物を集電装置シートに適用して第1の面がシートに接着した第1及び第2の面を有するフィルムを該混合物から形成し；
(d) フィルムの第2の表面に分散金属多結晶を形成して第1の電極を形成するためにフィルムの第2の表面に金属原子の流れを生成して該原子を集め；
(e) 第2の集電装置シートと、前記第2の集電装置シート上に支持された電極活性材料とを含む第2の電極を提供し；
(f) 前記第1の電極を膜の第1の面に設置し、フィルムの第2の面は膜の第1の面に面し；
(g) 膜の第2の面に第2の電極を設置し、電極活性材料は膜の第2の面に面し；
(h) 膜に電極が接着するのに十分な時間、温度及び圧縮荷重でそれぞれの膜の第1及び第2の表面に第1及び第2の電極をプレスしながら加熱する、各段階を含む該方法。
【請求項6】 前記温度及び圧縮荷重が膜の第1の表面

に金属多結晶の少なくとも一部を少なくとも部分的に埋め込むのに十分である、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 圧縮荷重が1平方インチ当たり約250～約1000ポンドの範囲である、請求項5に記載の方法。

【請求項8】 前記時間が約1～約5分の範囲である、請求項6に記載の方法。

【請求項9】 前記温度が約280°F～約320°Fの範囲である、請求項5に記載の方法。

【請求項10】 間隔をあけて対向して配置された第1及び第2の面と中間領域とを有するプロトン導電性ポリマー電解質膜；前記膜の第1及び第2の面のそれぞれの一方にそれぞれが接着した第1及び第2の電極；プロトン導電性材料中に分散された炭素粒子を含む層を有する前記電極の少なくとも1つ；及び前記膜の第1の面に面する層上に支持及び分散された金属多結晶を含む電気化学電池用の電解質と電極の結合構造体であって、金属多結晶の少なくとも一部は膜の第1の表面に少なくとも部分的に埋め込まれており、所定量の多結晶により電極表面積1平方センチメートル当たり約0.1mg未満の金属充填量である、該構造体。

【請求項11】 前記炭素粒子が、約35～約50ナノメートルの範囲の平均粒径を有する微細粒子である、請求項10に記載の構造体。

【請求項12】 前記所定量の多結晶により電極表面積1平方センチメートル当たり約0.015mg未満の金属充填量である、請求項10に記載の構造体。

【請求項13】 前記金属がプラチナである、請求項10に記載の構造体。

【請求項14】 前記電解質膜及び前記プロトン導電性材料がそれぞれテトラフルオロエチレンとスルホン酸基を含有するバーフルオロ化モノマーとのコポリマーを含む、請求項10に記載の構造体。

【請求項15】 集電装置シート、第1及び第2の面を有するフィルムと、前記フィルムの第2の面に支持及び分散された金属多結晶を含む電極構造体であって、前記フィルムはプロトン導電性材料と前記プロトン導電性材料と混じった炭素粒子とを含み、前記フィルムの第1の面は前記集電装置シートに接着し、前記多結晶は板状体の形態である、該構造体。

【請求項16】 前記所定量の多結晶により電極表面積1平方センチメートル当たり約0.1mg未満の金属充填量である、請求項15に記載の電極構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気化学電池(electrochemical cell)で使用するための電極と、膜と電極の結合アセンブリとに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 電気化

学電池は、種々の用途、特に燃料電池として操作する際の用途に望ましい。燃料電池は、内部燃焼エンジンを置換するために移動式電動装置を含む多くの用途に提案されてきた。ある一つの燃料電池デザインでは、アノードとカソードとの間でイオン交換するために固体ポリマー電解質 (SPE) 膜またはプロトン交換膜 (PEM) を使用している。燃料電池では気体燃料及び液体燃料が便利である。これらの例としては水素及びメタノールが挙げられるが、水素が好ましい。水素は燃料電池のアノードに供給される。酸素(空気として)は電池の酸化剤であり、電池のカソードに供給される。燃料供給電極に面する膜表面に燃料を分配し易くするために、電極は(例えば、綿グラファイト、グラファイト化シート若しくはカーボン紙などの)多孔質導電性材料から形成される。典型的な燃料電池は、米国特許第5, 272, 017号及び同第5, 316, 871号明細書 (Swatch Japan) に記載されている。

【0003】燃料電池の重要な特徴としては、電気化学反応が起きる反応面、かかる反応を触媒作用する触媒、イオン導電性媒体、及び質量輸送媒体 (mass transport media) が挙げられる。燃料電池により生じる電力コストは触媒のコストに一部依存する。慣用の電極では高価な金属触媒の利用率が比較的低いものもある、燃料電池により生じる電力コストは競合する電力発生代替物よりも非常に高い。けれども水素は環境的に許容可能であり、水素燃料電池は効率的であるため、水素ベースの燃料電池から発生した電力が望ましい。従って、燃料電池を電力発生に関してより魅力的にするために、燃料電池アセンブリにおける触媒利用率の改善が望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】一態様においては、集電装置シート、プロトン導電性材料と炭素粒子との混合物を含む該集電シートに接着された第1の表面をもつフィルム、及び該フィルムの第2の表面上に支持され分散された金属多結晶を含む電極構造体を提供する。

【0005】別の態様では、プロトン導電性ポリマー電解質膜と、該膜の対向面に接着された第1及び第2の電極とを含む電気化学電池用の電解質と電極の結合構造体を提供する。少なくとも一方の電極はプロトン導電性材料に分散された炭素粒子から製造された層を有し、膜に面し且つその中に少なくとも一部が埋め込まれるように層の上に金属多結晶が分散されている。好ましい態様では、炭素粒子は約35~約50ナノメートルの範囲の平均粒径を有し、金属多結晶はプラチナである。電解質膜及びプロトン導電性材料はそれぞれ、テトラフルオロエチレンとスルホン酸基を含むバーフルオロ化モノマーとのコポリマーを含む。

【0006】一態様では、電気化学電池で使用するための上記の改善された電極構造体の製造法を提供する。ブ

ロトン導電性材料と炭素粒子とを含む混合物を形成し、該混合物を集電装置シートに適用してフィルムを形成し、次いで該フィルムの暴露表面上に金属多結晶の形態で触媒を分散することにより電極を製造する。本方法により、触媒利用率が非常に高く、触媒充填量が非常に少ない電極を製造することができるため、従来法によって製造した電極よりも安価に製造することができる。

【0007】好ましい態様では、プロトン導電性材料及び炭素粒子と溶媒とを混合し、該混合物を集電装置シート上に散布し、次いで該溶媒を蒸発させることによってフィルムを製造するのが好ましい。次いで、例えば電子ビーム蒸着などの物理的蒸着法によって、多結晶を該フィルム上に付着させる。この物理的蒸着法により、プロトン導電性材料が劣化または破壊する高温にフィルムを暴露することなく電極フィルム上に触媒を付着させることができる。最終的に、フィルムと密接した超薄層中に触媒が局在化される。確実に適切に接着するために集電装置シート上で得られたフィルムを熱プレスするのが好ましい。

【0008】固体ポリマー-プロトン導電性材料の電解質膜と、該電解質膜のどちらの側にも配置された第1及び第2の電極とを有する電気化学電池用の電解質と電極の結合構造体の製造法であって、少なくとも一つの電極は集電装置シート上にプロトン導電性材料と炭素粒子とを含む混合物を適用して該シートに接着するフィルムを形成し、次いで該フィルムの表面に金属多結晶を分散させることにより形成する、該方法も提供する。金属多結晶が膜と面するように、この方法で製造した電極を電解質膜の第1の面に配置する。第2の電極は膜の反対面に配置し、得られた構造体を加熱及び圧縮して電極を膜に接着させる。本発明の方法の好ましい態様では、該アセンブリを約250~約1000ポンド/平方インチの圧縮荷重及び約280°F~約320°Fの温度に暴露し、約1~約5分間この条件を保持することによって電極を膜に接着させる。これらの条件により、金属多結晶が膜の中に少なくとも部分的に埋め込まれ、反応が起きる触媒部位にプロトン用の連続路が提供されることが知見された。

【0009】電極、膜電極アセンブリ、及び上記燃料電池系の記載から解るように、本発明により触媒利用率が改善され、触媒充填量が削減される。

【0010】本発明の目的は、新規電極及び新規膜電極アセンブリを提供することである。本発明の別の目的は、電極及び優れた電極を含むアセンブリの製造法を提供することである。好都合には、本発明の膜/電極アセンブリは、予想外に低い触媒充填量で比較的高い発電量を提供する。

【0011】これら及び他の目的、特徴及び好都合な点は、好ましい態様、請求の範囲及び添付図面の記載を参照することにより明らかになるだろう。

【0012】

【発明の実施の形態】図1には、電池内に膜電解質と電極の結合アセンブリ(MEA)12を含む電気化学電池10が組み立てられていない状態で絵画的に示されている。電気化学電池10は燃料電池として組み立てられる。しかしながら、本明細書中で記載する本発明は、一般的に電気化学電池に適用可能である。電気化学電池10は、ステンレススチール終板14、16、ガスを散布し易くするための開口部22、24を備えたグラファイトブロック18、20、ガスケット26、28、それら接続部31、33を備えたカーボンシート集電装置30、32と、膜電解質及び電極アセンブリ(MEA)12を含む。グラファイトブロック、ガスケット及び集電装置、即ち、18、26、30と20、28、32の二つのセットはそれぞれガス及び電流輸送手段36、38と参照する。アノード接続部31及びカソード接続部33は、他の燃料電池を含んでいてもよい外部回路と連結するために使用する。

【0013】電気化学電池10は、その一方が燃料源37から供給される燃料であり、他方が源39から供給される酸化剤である気体反応体で操作する。源37、39からの気体はそれぞれの気体と電流輸送手段36及び38によってMEA12の反対側に拡散する。

【0014】図2は本発明のアセンブリ12の略図を示す。図2を参照すると、多孔質電極40は燃料側でアノード42を、酸素側でカソード44を形成する。アノード42は固体ポリマー電解質(SPE)膜46によってカソードと隔てられている。SPE膜46は、燃料電池10における反応を容易にするためにイオン輸送を提供する。本発明の電極は、そのようなプロトン移動のために本質的に連続的にポリマーを接触させておくために、電極をイオノマー膜に埋め込むことによってより効果的にプロトンが移動することができる。従って、電池10のMEA12は、間隔のあいた第1及び第2の対向面50、52と、その面50、52の間の厚み、即ち中間層領域53を備えた膜46とを有する。それぞれの電極40、即ちアノード42とカソード44は、面50、52の対応する部分で膜46にしっかりと接着されている。

【0015】一様様では、それぞれの電極40(アノード42、カソード44)はさらに、膜46のそれぞれの側に第1及び第2のテフロンコート(ポリテトラフルオロエチレンコーティング化、含浸させた)グラファイトシート80、82を含む(図3)。アノード活性材料は膜の第1の面50と第1のシート80の間に配置され、カソード活性材料は第2の面52と第2のシート82との間に配置される。それぞれのテフロンコートシート80、82は約7.5~13ミル(mil)の厚さである。

SPE膜

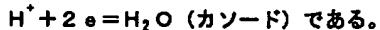
本発明の固体ポリマー電解質(SPE)膜46は、イオン導電性材料として当業界で公知である。そのようなSPE膜はプロトン交換膜(PEM)とも参照される。典型的なSPE膜は米国特許第4,272,353号、同第3,134,697号及び同第5,211,984号に記載されている。

【0016】SPE膜またはシートはイオン交換樹脂膜である。樹脂はそのポリマー構造中にイオン基を含むし;その一イオン成分はポリマーマトリックスによって固定又は保持され、少なくとも一つの他のイオン成分はその固定された成分と静電的に結びついた可動性の置換可能なイオンである。好適な条件下で他のイオンと置換する可動性イオンの能力により、これらの材料にイオン交換性を与えることができる。

【0017】イオン交換樹脂は、その成分の一つがイオン成分を含む、該成分の混合物を重合することによって製造することができる。カチオン交換、プロトン導電性樹脂の大まかな一つの種類としてはいわゆるスルホン酸カチオン交換樹脂がある。このスルホン酸膜では、カチオンイオン交換基はスルホン化によってポリマー主鎖に付けられている水和スルホン酸基である。

【0018】これらのイオン交換樹脂を膜又はシートに形成することも当業界で公知である。好ましい種類は、その全体の膜構造がイオン交換特性をもつパーフルオロ化スルホン酸ポリマー電解質である。これらの膜は、市販されており、市販のスルホン化パーフルオロカーボン、プロトン導電性膜の典型例としては、商品名Nafion(ナフィオン:登録商標)のものにE.I.DuPont de Nemours & Co.の市販品がある。別にDow Chemicalにより開発されたものもある。そのようなプロトン導電性膜は、構造: $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_3H$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2SO_3H$ 、及び $-CF_2CF_2CF(O-RX)CF_2CF_2-$ (式中、 x は SO_3H または CO_2H である)のモノマーによって特徴付けることができる。Nafion(登録商標)はフルオロポリマー、特にパーフルオロ化カルボン酸又はスルホン酸モノマー単位を含むコポリマーである。Nafion(登録商標)ポリマー及びポリマー膜は、スルホン酸基又はカルボン酸基を含むパーフルオロ化モノマーとテトラフルオロエチレンとのコポリマーから製造したNafion(登録商標)ポリマーである。本発明に関しては、パーフルオロ化スルホン酸コポリマーが好ましい。

【0019】本発明により例示される電気化学燃料電池10では、膜46は可動性イオンとして H^+ イオンを有する、カチオン透過性のプロトン導電性膜であり;燃料ガスは水素(または改質油)であり、酸化剤は酸素又は空気である。全体の電池反応は水素の水への酸化であり、アノード42及びカソード44でのそれぞれの反応は、 $H_2=2H+2e$ (アノード) 及び $1/2O_2+2$



【0020】水素を燃料ガスとして使用するため、全体の電池反応の生成物は水である。通常、生成物の水は、酸素側の電極40であるカソード44では受け入れられない。一般に、水は単に流れたりまたは蒸発によって消える。しかしながら、水が形成したらその水を集め、電池から運び出すための手段も所望により提供することができる。

【0021】電池内での水の処理は、電気化学的燃料電池を長期間にわたってうまく操作するためには重要である。水処理操作法及びこれに関連する電池のデザインについては、本明細書中、その全体がそれぞれ参照として含まれる米国特許第5, 272, 017号（以後、第'017号と参照する）及び同第5, 316, 871号（以後、第'871号と参照する）に記載されている。水の処理は燃料電池操作の重要な態様であるが、本発明は効果的な電極利用率の重要な特徴に関する。燃料電池を長期間にわたりうまく操作することに関する別の重要な態様は、電極と膜との間の効果的なプロトン移動に関する。この態様は、本明細書中、それぞれ参照として含まれる上記米国特許第'017号及び同第'871号にも記載されている。該特許に記載されているように、効果的なプロトン移動は、本明細書中に記載されている手段により電極と膜との間のポリマー性プロトン導電性材料の本質的に連続路を提供することにより少なくとも一部は達成される。

電極

本発明の電極は、集電装置と、電池反応に関する電極活性材料とを含む。燃料電池の電気化学反応は、プロトン導電性イオノマー、触媒、導電性炭素及び気体反応体の間の界面領域で起きる。このように、高い触媒利用率とするためには、触媒部位がプロトン交換膜、気体反応体、及び導電性炭素と密接するように電極が設計されなければならない。

【0022】本発明のカソードは、本明細書中、上記の如く参照として含まれる米国特許第5, 272, 017号及び同第5, 316, 871号に記載されている慣用法により製造する。そのような状況では触媒作用化炭素粒子を製造し、次いでキャスティング溶媒との溶液でプロトン導電性バインダーと混合する。溶液をテフロンコートグラファイトシート82に適用し、キャスティング溶媒を蒸発させ、触媒作用化炭素粒子とバインダーとを含む残存層を膜と接触させ、これに熱プレスする。ここで触媒作用化炭素粒子60は膜46と密接し、これに接着する。本明細書中に記載されるように、触媒作用化炭素粒子の若干量が少なくとも部分的に膜46内に埋め込まれるのが好ましい。図4は、触媒作用化炭素粒子60を有するカソード44の拡大絵図を示す。ここではカソードは、炭素粒子上に支持された非常に微粉砕された触媒粒子62と共に微粉砕された炭素粒子60とを含

むことがはっきりと示されている。プロトン導電性材料64は粒子と混ざり合う。

【0023】本発明の新規電極の構成は、アノードとして使用するものとして本明細書中に記載されているが、これに限定されない。本発明の新規電極はアノードとしてもカソードとしても使用可能であると考えられ、アノードとして使用する場合に特に都合がよいことが本明細書中に示されている。本発明の電極は、炭素粒子71と密接する超一薄層中に局在化された（localized）触媒70、炭素集電装置シート80、及び電極のプロトン導電性材料を含む。触媒70が局在化する層も膜のプロトン導電性材料と密接している（図5）。本発明の電極構造は、集電装置シート80と該シート80に接着されたフィルム72とを含む。このフィルムはイオノマー（プロトン導電性材料）と該プロトン導電性材料と混ざった炭素粒子71とを含む。フィルムの第1の表面73は集電装置シート80の表面に接着されている。触媒多結晶70はフィルムの第2の表面74上に支持され分散されている。多結晶70は金属性、金属又は合金であるのが好ましい。プラチナ（Pt）及びパラジウム（Pd）などの貴金属が最も好ましい。さらに、合金化するために他の比較的安定な金属、例えば、チタン、ルテニウム、ロジウム、タンクスチン、錫またはモリブデンなどを使用することもできる。燃料電池を改質油燃料で操作するときは、合金材料は主にアノードのCO許容範囲を改良するために添加する。

【0024】本発明は、表面積の広い支持体上に微細触媒粒子を分散形成する新規方法を提供する。所望の粒径を提供するために及び付着時に触媒材料の本質的な特徴を変えることなくフィルム表面に触媒材料を付着させるために物理的蒸着手段を使用する。物理的蒸着は、化合物の分解生成物が触媒材料となる化学的蒸着などの方法とは大きく異なる。分解させるための比較的高温によってプロトン導電性イオノマーの物理的特徴が破壊したり、該イオノマーが分解してしまうため、本発明では化学的蒸着手段は望ましくない。そのため、その物理的特徴を変化させずに電極フィルム72の成分を劣化させない温度で材料を付着させる蒸着手段を使用する。物理的蒸着方法としては、例えば、蒸着、スパッタリング、昇華、または他の同等手段が挙げられる。超一薄層に触媒を局在化するため及び表面積の広い炭素/イオノマー層に触媒を分散するためには物理的蒸着が好ましい方法である。炭素粒子/イオノマー層を、噴霧、ブレッシング、ドクターブレードなどの慣用の手段、または他の慣用のコーティング手段により集電装置シートに適用する。次いで、適用した炭素/イオノマー層上に好ましくは物理的蒸着により触媒を付着させる。最終的に、膜電極アセンブリを製造する際に集電装置シート上に支持された炭素/イオノマーと密接させて膜表面と密接する超一薄層に触媒を局在化させる。膜電極アセンブリは、膜

のそれぞれの表面に電極をそれぞれ適用し、次いで電極を膜に接着させるために十分な温度及び圧縮荷重で熱プレスすることにより製造する。高温での熱プレス時に軟化する膜内に多結晶の少なくとも一部が少なくとも部分的に埋め込まれるのが好ましい。

【0025】特に、アノード42の活性材料をテフロンコートグラファイトシート80に適用する。次いで、シート80上に支持されたアノード活性材料側が膜46の第1の面50と接触する。シート82上のカソード44の活性材料は膜46の第2の表面52と接触する。膜46を軟化させ、粒子60、70の少なくとも一部を膜内に少なくとも部分的に埋め込むのに十分な時間、温度及び圧縮荷重で加熱しながら適用したシート80、82を膜に熱プレスし、これにより第1及び第2の電極42、44を形成する。埋め込まれた粒子または挿入された粒子60、70は膜のそれぞれの表面に少なくとも部分的に設置されるが、粒子はその表面より下に配置されたり膜に分散されたりすることは全くない。

【0026】加圧しながら加熱する段階は、約250～約1000ポンド/平方インチの圧縮荷重及び約280°F(130°C)～約320°F(160°C)の温度で約1～約5分間実施する。約300°F(約150°C)の温度、約1～約2分間で約500ポンド/平方インチの圧縮荷重が効果的であることが知見された。圧縮荷重は経時で変化しても良い。即ち、より軽い荷重でより長時間であっても良く、より重い荷重でより短時間であっても良い。

【0027】加圧下で電極を膜に埋め込むことにより、膜電極アセンブリの一方から他方へプロトン導電性材料の連続路を提供することができる。プロトン導電性材料に触媒及び炭素粒子を密に混合することによって、反応が起きる触媒部位にプロトン用の連続路が提供される。この方法により、それぞれの電極で膜に隣接する触媒粒子の相対的なピーク分布も得られる。

【0028】それぞれの電極を形成するプロトン導電性材料と触媒の炭素粒子の割合は、100部をベースとして、プロトン導電性材料が30～約70部であり、残余が触媒の炭素粒子であるのが好ましい。プラチナと炭素粒子の割合は、100重量部をベースとしてプラチナは約20部以下であり、残余は炭素粒子である。本発明の方法では、2部未満の触媒を使用し、残余は炭素である。

【0029】本発明の膜電極アセンブリは、電極表面積1cm²当たり約0.015ミリグラム未満の非常に少ない触媒充填量で必要な出力を都合良く製造する。さらに、全体の電池触媒充填量が電極のいずれか一方の表面積1cm²当たりプラチナ粒子約0.15ミリグラム未満であるように、一つの電極のPt充填量を他方の充填量より少なくすると、良い結果を得ることができる。このように、本発明の新規膜電極アセンブリは、予想外に

低い触媒充填量で、比較的高い出力を提供する。

【0030】上述の如く、アノード側はカソード側と異なり、米国特許第'017号に記載の慣用のアノード設計と異なる設計である。図4は、米国特許第'017号の多孔質ガス拡散電極の部分拡大図を示す。炭素粒子60は好ましくはプラチナの触媒粒子62を支持するため提供され、触媒粒子は炭素粒子60の内部及び外部表面に支持されるのが好ましい。この配置では、触媒粒子は電極の厚さにわたってくまなく分配される。対照的に本発明の電極(図5)は、電極のプロトン及び電子一導電層の表面に触媒電極材料がある。

【0031】

【実施例】本実施例では、膜電極アセンブリ(MEA)12を製造した。カソードは慣用手段により製造し、アノード電極は本発明の改良法により製造した。いずれの場合にも集電装置にはカーボン紙を使用し、電極の活性材料成分を支持した。本実施例では、Nafion(登録商標)及びTeflon(登録商標)のいずれをも使用した。Nafion(登録商標)膜及びNafion(登録商標)溶液は、それぞれ、Dupont and Solution Technologyから入手した。Nafion(登録商標)はDupontの商標である。Teflon(登録商標)もDupontの商標である。

【0032】SpectraCorp Inc. (米国)製のカーボン紙を集電装置として使用した。カーボン紙は11m²(約280ミクロン)厚さで0.36gm/ccの密度であった。この紙は25cm²面積の電極を製造するために5cm×5cmの寸法であった。4%Teflon(登録商標)溶液中に浸漬することにより、このカーボン紙をTeflon(登録商標)でコーティングした。この紙を2分間風乾し、100°Cで10分間焼成し、320°Cで15分間熱処理し、最終的に380°Cで15分間力焼した。力焼はカーボン紙にTeflon(登録商標)をよく接着させるために実施する。カーボン紙はグラファイト紙、シートまたはグリッドとも参照され、ガス拡散電極で使用するため多孔性である。紙の上部及び底(下)部でのTeflon(登録商標)取り込みは蛍光X-線を使用して分析した。Teflon(登録商標)充填量は、上部で7.25%、底部で5%と計算した。電極をコーティングするために上部側を使用した。

【0033】負極(水素アノード)を形成する方法について記載する。(粉末状の)導電性炭素粒子のアセチレンブラックは、Alfa Aesar, Inc.より入手した。アセチレンブラック炭素粒子は、米国特許第5,272,017号の表Iに記載されている物理的特徴を有していた。粒子は入手したままで、平均粒径42.5nm(ナノメートル)、標準偏差25nmであった。炭素粉末をSolution Technology

y, Inc. 製のNafion (登録商標) 溶液と混合した。これらを超音波混合し、得られたスラリーをカーボン紙のTeflon (登録商標) を充填した上部側に適用した。カーボン紙/Nafion (登録商標) 比は乾燥重量で60/40であった。電極を100°Cで30分間乾燥した。乾燥後、電極サンプル84を超高度真空電子ビーム蒸着チャンバのロードロック (load lock) 内に設置した。ロードロック圧が10⁻⁷トールに到達した後、サンプルをメイン蒸着チャンバ86 (図6) に移した。チャンバのベース圧は5.5 × 10⁻⁹トールであった。チャンバ内のるつぼ88に蒸着用のPtを保持した。Ptを第2の金属と一緒に蒸着するためには、第2の金属を第2のるつぼ90に保持した。電子ビームを使用してPtを溶解させ、蒸着させた。電子ビーム蒸着を使用して1秒当たり0.05ナノメートルの速度 (nm/秒) で電極84上にプラチナ (Pt) を蒸着した。この物理的蒸着 (PVD) 速度を水晶結晶板微量天秤でモニターし、電子プローブミクロ分析法 (EPMA) を使用してキャリブレーションした。ここで微量天秤の水晶は、添加したPtの重量に対してシフトした共振周波数を有していた。蒸着温度は約25～30°Cであった。これはPtが蒸着する電極表面温度を表す。表面はほぼ周囲 (室温) 温度であった。蒸着プロセスの間、温度は殆ど変化しなかった。個別にPtを珪素の原子的に平坦な単結晶に同時に蒸着させ、EPMAを用いてPt量を確認した。この組み立てたアノードの厚さを透過電子顕微鏡 (TEM) により測定すると、約10から13ミクロン (μm) であった。種々のPt充填量の幾つかの電極を本実施例の方法により製造した。Pt充填量は0.007mg/cm²、0.015mg/cm²、0.03mg/cm²及び0.07mg/cm²であった。

【0034】正極 (空気カソード) を形成する方法では、予備触媒作用化炭素粒子を使用した。この方法では、プラチナめっき炭素及びNafion (登録商標) 溶液を、約70/30の触媒作用化 (プラチナめっき) 炭素対Nafion (登録商標) の当量乾燥重量比 (equivalent dry weight ratio) となるような量で混合した。触媒作用化炭素とNafion (登録商標) の溶液中の混合物をカーボン紙集電装置に適用し、乾燥した。電極のPt充填量は約0.265mg/cm²～約0.320mg/cm²であった。触媒作用化炭素粒子は、米国特許第5,272,017号に記載の如く実質的にプラチナめっきVulcanであった。触媒支持体として使用可能な種々の炭素粒子の特徴については、米国特許第5,272,017号の表1に記載されている。この組み立てたカソードの厚さは透過電子顕微鏡により50ミクロンであることが判明した。

【0035】次いで、水素アノード及び空気カソードをNafion (登録商標) 112膜に約500lb/平

方インチの圧縮荷重、300°Fで約1～1.5分間熱プレスして、膜及び電極アセンブリ (MEA) を形成した (図3)。Nafion (登録商標) 112膜は、上記特徴と約50ミクロンの厚さであった。全アセンブリは約660～約665ミクロンの全厚であった。Nafion (登録商標) 112表面から1ミクロン未満以内にアノード表面に蒸着させたPtを局在化した。熱プレス時、Ptが幾らか熱で軟化した膜内に押し込まれた。膜は表面の蒸着Ptに接着した。

キャラクタリゼーション/結果

Spectracorpカーボンシートに適用したTeflon (登録商標) の量を重量増を測定することにより実験的に測定した。これらの値を蛍光X-線で確認したが、いずれもよく一致した。真空チャンバ内の電極上に蒸着したPt量及び分布をEPMA、電子プローブミクロ分析法を使用して研究した。Pt粒径をX-線散乱及びScherrer等式を使用して評価した。Pt粒径はe-ビーム蒸着させたアノードでは8nmであり、化学的にコーティングしたカソードでは4nmであると評価した。

【0036】透過電子顕微鏡 (TEM) により化学的に付着させたカソードは炭素コーティング内にくまなく均一分散したPt粒子を有していることが判明した。Pt粒子は、1.5～5nm範囲の粒径の等軸 (equiaxial) 単結晶であった (図7)。回折パターン (示されていない) は小さなPt粒子を示す拡散環 (diffuse ring) であった。対照的に、PVDによりアノード上に蒸着したPtは、AB炭素/Nafion (登録商標) 膜界面で非常に不連続なフィルム (図8) であった。不連続Ptフィルムは、長さ約100～200nm、厚さ10～40nmの薄片又は板状体の状態であった。Pt粒子は多結晶であり、より大きな粒 (粒子) 径を示すより鋭い電子拡散パターン (示されていない) を有していた。

【0037】MEAをグラファイト電池 (Electrochem Inc.) に設置した。グラファイトプレートは反応体ガスを均一分散させ易くするためにフローフィールド (flow field) を有する。MEAの活性領域は25cm² (5cm × 5cm) であった。GlobeTech、GT120製の燃料電池試験スタンドステーションを使用して、電池を試験した。水素及び空気のいずれをも湿らせ、1.4/2.5 (H₂/空気) 化学量論で気体を流した。双方の電極に適用した25psigの背圧及び80°CでMEA電池を操作した。MEA電池をこれらの条件下で24時間試験し、電池圧力及び電流密度を記録した。電池性能を測定するため、電池電圧を開放回路電圧、約0.9～1.0Vから0.0Vで5mV/秒のスキャン速度でスキャンした。上記化学量論比 (1.4H₂/2.5空気) を利用率に関してさらに意味付けすることができる。供給されるガ

スの量（モル数）は、燃料電池を操作していないときに出るガスの量と等しい。種々の検討により電池内の反応体利用率は常に 1 (unity) より少ないので、操作の間、出るガスの量は入るガス量よりも少ないことが知見された。所望の反応動力学を維持するためには、反応で利用されるよりも多量のガスを供給する。利用率は、 $([\text{入るH}_2] - [\text{出るH}_2]) / [\text{入るH}_2]$ である。

従って、化学量論量 = 1 / 利用率である。例えば、1 モルが入るときの H_2 の利用率は 0.71 モルであり、その場合化学量論は $1 / 0.71$ に等しく、これは 1.4 H_2 に等しい。

【0038】 GPIB-PCIIA インターフェースカードとデーター取得ソフトウエア (Globe Tech 製)、Keithley DASCON-1 を含む IBM-PC/XT ベースのデータ取得システムを使用して電流-電圧曲線を記録した。ソフトウエアパッケージはシステムパラメータ、データ取得用の試験配列、及び取得データのプロットを設定した。超一少量の Pt を充填したアノードで得られた電流-電圧曲線を図 9 に示す。0.03 mg/cm² 及び 0.07 mg/cm² の充填量と比較して、性能を全く犠牲にすることなく、アノードにおいて Pt 充填量を 0.015 mg/cm² までうまく減少させることができたことを示している。

【0039】この方法により H_2 / 空気で研究室レベルではうまく実施することができた。Pt 充填量を同様に減らすことはカソードでも可能であると考えられる。O₂ の速度パラメーターは水素酸化反応の速度パラメーターよりも数オーダーも小さいので、カソード最適化に関しては考慮すべき要件が含まれる。また空気電極構造体は、最適水処理に関して好適な疎水性を持っていなければならない。

比較例

慣用の、比較例の負極を形成する方法は、正極に関し上記したものと本質的に同一であった。比較例の負極を形成する方法は、予備触媒作用化炭素粒子を使用した。この方法では、プラチナめっき炭素及び Nafion (登録商標) 溶液を、触媒作用化 (プラチナめっき) 炭素對 Nafion (登録商標) の当量乾燥重量比が約 70 / 30 であるような量で混合した。触媒作用化炭素及び Nafion (登録商標) の溶液中の混合物をカーボン紙集電装置に適用し、乾燥した。電極の Pt 充填量は約 0.3 mg/cm² であった。触媒作用化炭素粒子は米国特許第 5,272,017 号に記載の実質的にプラチナめっき種の炭素であった。触媒支持体として使用可能な種々の炭素粒子の特徴は、米国特許第 5,272,017 号の表 1 に記載されている。このアノードの厚さは透過電子顕微鏡により約 50 ミクロンであることが判明した。

【0040】この比較例の負極及び上記実施例に記載の空気カソードを約 500 lb/平方インチの圧縮荷重、

300°F で約 1 ~ 1.5 分間熱プレスし、膜及び電極アセンブリ (MEA) を形成した。

【0041】

【表 1】

0.6V、80°C、25psig における H_2 / 空気電池性能

Pt 充填量 (mg/cm ²)	電流密度 (mA/cm ²)
0.3 (比較例)	850 ~ 900
0.07 (PVD 実施例)	820 ~ 850
0.03 (PVD 実施例)	820 ~ 850

0.007 (PVD 実施例) 590 ~ 610
【0042】表 1 は、アノードを形成するための比較例の化学沈殿法と比較したアノードを製造するための本発明の物理的蒸着 (PVD) 法により得られた性能結果を示す。慣用の化学沈殿法では、非常に微粒子の触媒を微細炭素粒子上に付着させる。これは、米国特許第 5,272,017 号及び同第 5,316,871 号に記載されているとおりである。慣用の電極で通常使用するプラチナ量は、電池 1 個当たり 0.3 ~ 3 mg/cm² の範囲であるが、これではコストがかかりすぎる。表 1 に示されている PVD のアプローチでは、よりコストのかかる高 Pt 充填量の電極と等しい性能が得られる。同時に、PVD アプローチでは慣用の電極よりも 1 オーダー少ない Pt 充填量でよい。従って、表 1 のデータにより示されるように、燃料電池の性能を全く低下させることなく、水素アノードで Pt 充填量を少なくともファクター 10 だけ低下させることができた。

【0043】本発明により、触媒利用率は著しく増加し、PEM 燃料電池の触媒充填量は大幅に減少した。これは、膜 / 電極界面に隣接する薄層に触媒層を局在化することにより達成される。これにより、輸送用途に関する PEM 燃料電池の商業的実行可能性を示すのに必要な約 0.10 mg/cm² / 電池未満の超一低プラチナ充填量になる。本発明の方法により蒸着させた Pt 粒子は電極 / Nafion (登録商標) 膜界面に局在化されるので、Pt 粒子を効果的に利用することができる。本発明の方法によても、慣用的に電極表面に Pt を直接蒸着できる。これは、物理的蒸着 (PVD) により一様で達成されるが、他の蒸着手段も利用可能である。本発明の PVD 方法は、約 1×10^{-4} トール未満の真空チャンバーで源材料を蒸発させ、次いで蒸発した粒子を支持体上に濃縮することを含む。真空条件により、非常に清浄な環境で蒸着させることができる。商業使用に関しては、ほんの 10^{-5} トールのオーダーの真空が好適であり、蒸着に適した清浄な環境が得られると考えられる。プラチナは比較的不活性で空気が存在しても酸化されないため、プラチナ蒸着のための真空中度が重要とは考えられていない。従って、大気圧以下の条件が蒸着に好ましいが、金属の選択により条件は変動する。チタンなどの

金属も酸素と反応することが知られている。この場合、チタンが蒸着源から支持体に移動する前にチタンが系内で酸化しないように、チャンバ内の真空は好適でなければならない。本発明の方法により、2種以上の金属を同時に蒸着することも可能である。

【0044】熱プレスのため膜が融解し、それでプラチナ粒子に直接的に接触する。プラチナは、膜/電極界面でNafion(登録商標)膜から約9~約30ナノメートルのオーダーにある。蒸着したプラチナは、プラチナ粒子又は多結晶の集合体を形成する。一方向に沿った分析では、これらはその幅及び最小厚さに対して比較的長い軸を有する薄片又は板状物のようである。蒸着したプラチナは分散されているか不連続であるという点が重要である。蒸着したプラチナは均一フィルムを形成しない。むしろプラチナ原子のクラスターが形成する。従つて、Pt粒子の集合体が領域を形成し、所定の領域内では、幾つかのプラチナ粒子の集合体が連続的であってもよい。蒸着したプラチナは結晶であり、本発明は非常に小さなサイズのプラチナ結晶の集合体と考えられている。

【0045】本発明の方法により製造したアノード(図8)と慣用手段により製造したカソード(図7)とを比較すると、Pt層が膜/炭素境界に多く局在していることがはっきりと理解できるだろう。対照的に、触媒作用炭素粒子を有するカソードは、触媒の局在化が少ない。本発明の方法により、膜/電極界面から約0.5ミクロン以内の範囲に本質的に全ての触媒粒子を局在化することが可能である(図8)。これは、カソード活性材料層(図7)内にくまなく触媒が本質的に分配されている慣用の電極とは著しく対照的である。0.015mg/cm²のような低いPt充填量のPVDF電極は、慣用法により製造した0.3mg/cm²の電極と同様の性能を示すことは明らかである。本発明により、

プラチナ触媒粒子は、イオン性及び導電性領域に選択的に配置される。本発明により提供される好都合な点は明らかであり顕著である。

【0046】本発明を特定の態様について記載してきたが、上記記載に限定されるものではなく、特許請求の範囲の請求にのみ限定されるものである。

【0047】独占的な所有権または特権が請求される本発明の態様は、特許請求の範囲に定義されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明による電極と、膜及び電極の結合アセンブリとを有する、組み立てていない電気化学燃料電池の略図である。

【図2】図2は、本発明の膜電極アセンブリの断面絵画図である。

【図3】図3は、図2に示されている膜電極アセンブリであって、グラファイトシートを有する該アセンブリの絵画図である。

【図4】図4は、図2のカソード側部分の拡大絵画図である。

【図5】図5は、図2のアノード側部分の拡大絵画図である。

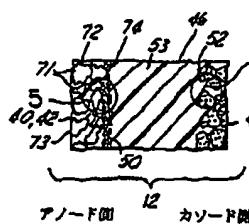
【図6】図6は、電極上に触媒を物理的蒸着させるための実験的な電子ビーム系の略図である。

【図7】図7は、電極活性材料層内にくまなくPt触媒が分散していることを示すカソードの透過電子顕微鏡図である。

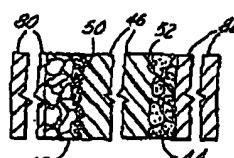
【図8】図8は、電解質Nafion(登録商標)膜との界面にPt触媒粒子が局在化していることを示すアノードの透過電子顕微鏡図である。

【図9】図9は、使用24時間後の電池性能の結果を示すグラフである。4種のPtレベルに関する電池電圧対電流密度が示されている。

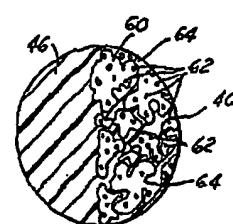
【図2】



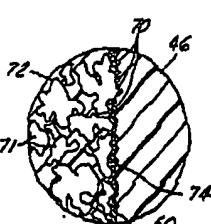
【図3】



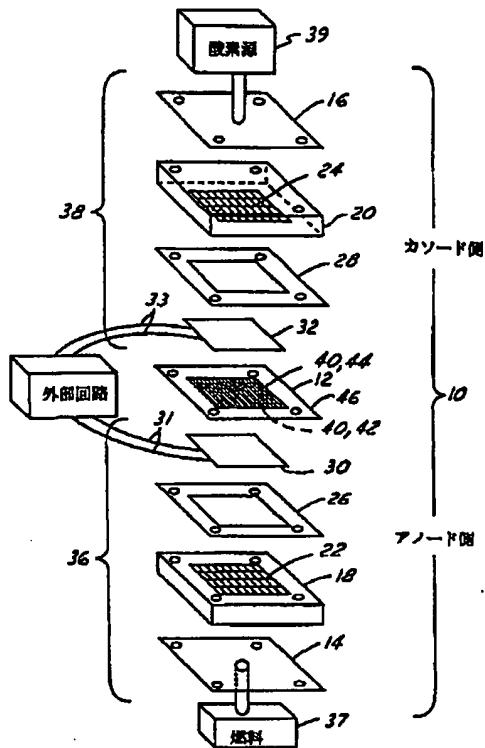
【図4】



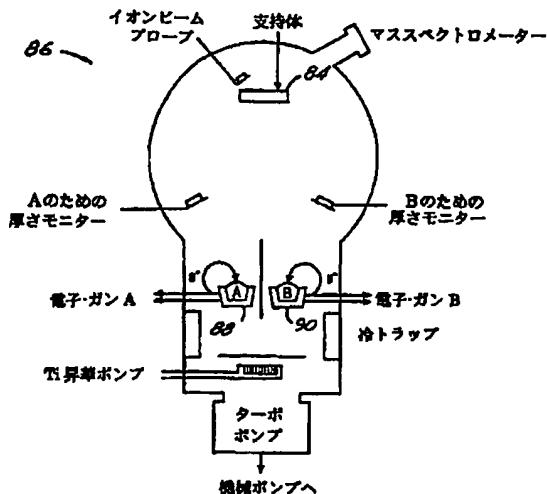
【図5】



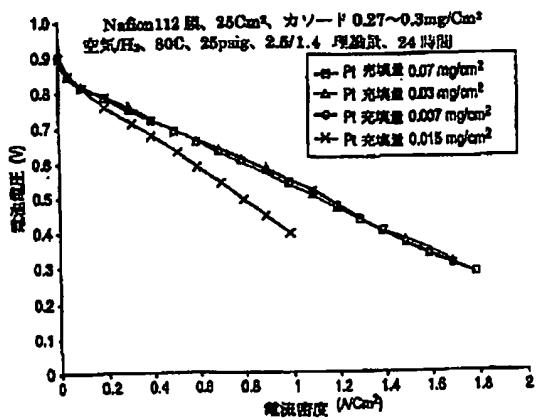
〔圖1〕



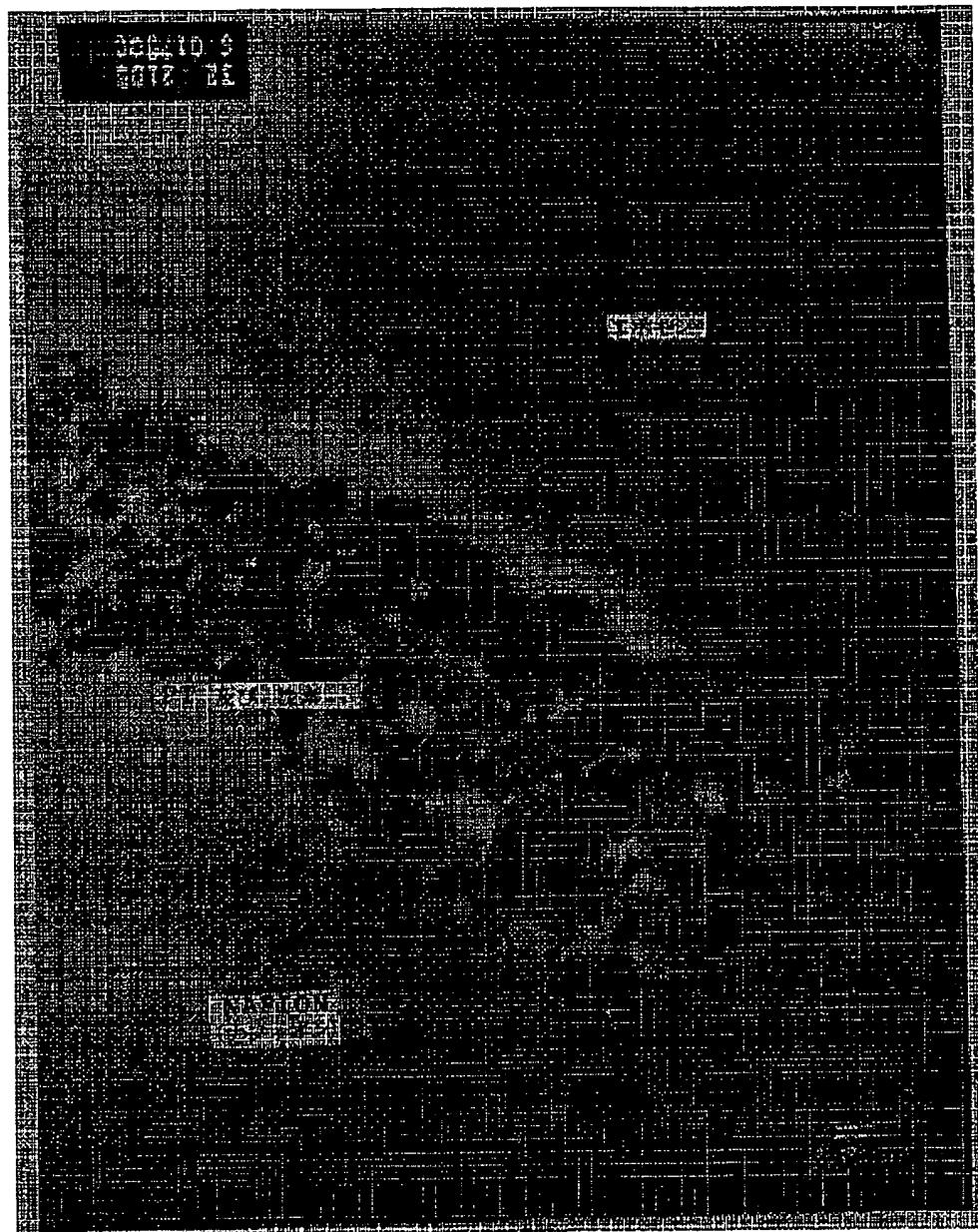
〔圖6〕



〔四九〕

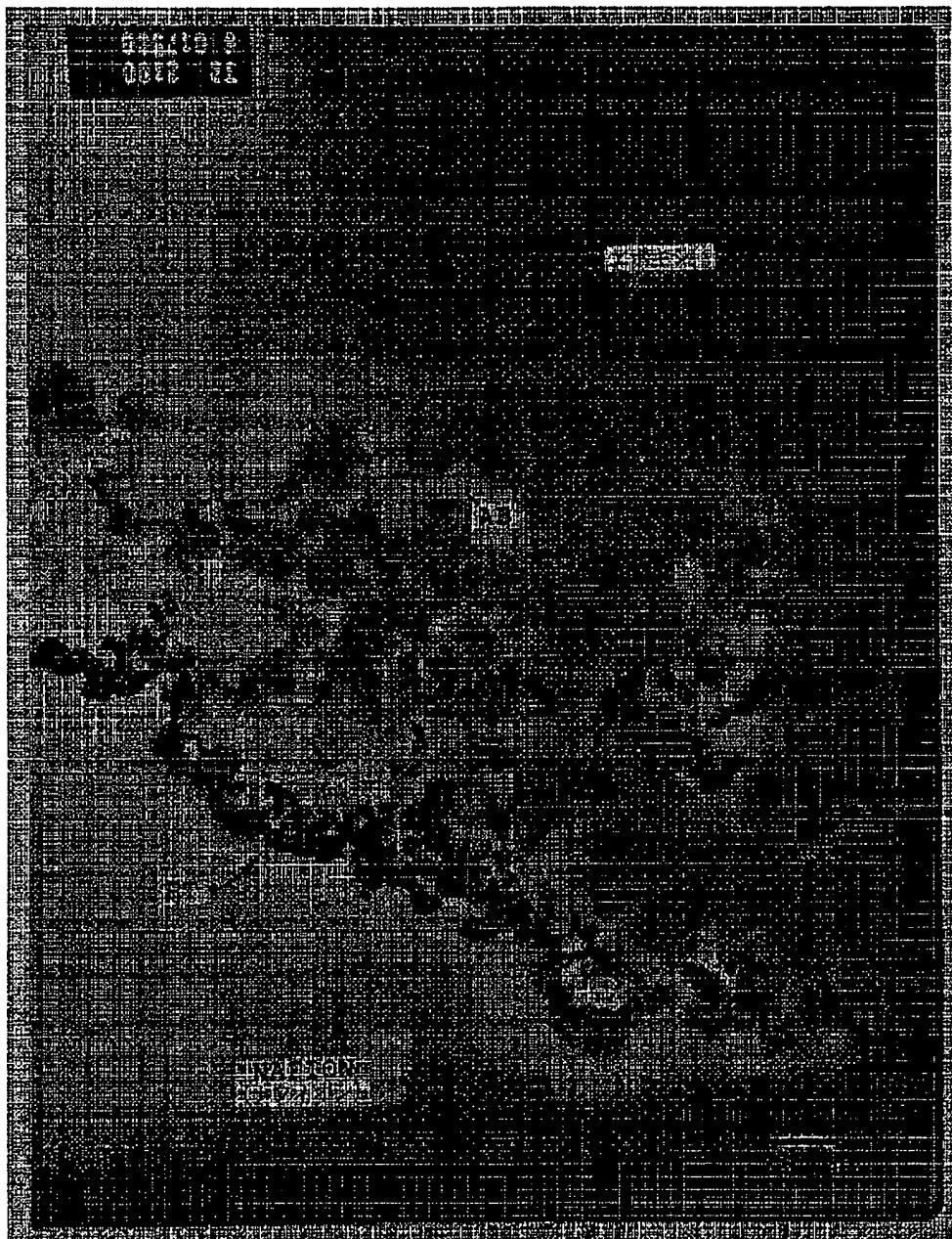


【図7】



BEST AVAILABLE COPY

【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 スワシー・スワシラジャン
アメリカ合衆国ミシガン州48322, ウエス
ト・ブルームフィールド, ストランドウェ
ック・ロード 4561

(72)発明者 ヤン・ティー・チェン
アメリカ合衆国ミシガン州48306, ロチェ
スター・ヒルズ, ホーレンシェード・ドラ
イブ 3633

(72)発明者 ヨーセフ・エム・ミクハイル
アメリカ合衆国ミシガン州48313, スターリング・ハイツ, ウィンザー・コート
12702